

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-42549

(P2002-42549A)

(43)公開日 平成14年2月8日(2002.2.8)

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーコート⁷(参考)

H 01 B 1/06

H 01 B 1/06

A 5 G 3 0 1

13/00

13/00

Z 5 H 0 2 9

H 01 M 10/36

H 01 M 10/36

A

審査請求 未請求 請求項の数20 O L (全 15 頁)

(21)出願番号

特願2000-231841(P2000-231841)

(71)出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(22)出願日

平成12年7月31日(2000.7.31)

(72)発明者 堀切 智成

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(74)代理人 100069017

弁理士 渡辺 徳廣

Fターム(参考) 5G301 CA02 CA30 CD01 CE01
5H029 AJ01 AJ14 AM11 CJ13 CJ28

(54)【発明の名称】 構造体、イオン伝導性固体電解質薄膜、その製造方法及びイオン伝導性固体電解質薄膜素子

(57)【要約】

【課題】 シリカメソ構造体の配向性を有し、イオン伝導方向に異方性を有した高イオン伝導性固体電解質薄膜を提供する。

【解決手段】 少なくとも1種類以上のイオン伝導性を有する物質を担持し、構造に方向性を付与したシリカメソ構造体薄膜と、該構造体薄膜に電界を印加する一対の電極とから構成され、上記電極間に印加する電界によりイオンを輸送する方向に異方性を有する高イオン伝導性固体電解質薄膜。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 複数の細孔を有し、該細孔の長手方向が実質的に同一方向であり、前記細孔中にイオン伝導性を有する物質を内包した構造体。

【請求項2】 複数の層を有し、該層の法線方向が実質的に同一方向であり、前記層中にイオン伝導性を有する物質を内包した構造体。

【請求項3】 少なくとも1種類以上のイオン伝導性を有する物質を担持し、構造に方向性を付与したシリカメソ構造体薄膜を用いることを特徴とするイオン伝導性固体電解質薄膜。

【請求項4】 基板上に形成された、少なくとも1種類以上のイオン伝導性を有する物質を担持し、構造に方向性を付与したシリカメソ構造体薄膜を用いることを特徴とする請求項3に記載のイオン伝導性固体電解質薄膜。

【請求項5】 前記シリカメソ構造体が2次元ヘキサゴナル構造を有し、且つ該シリカメソ構造体のメソチャンネル方向が一軸配向性を有していることを特徴とする請求項3乃至4のいずれかに記載のイオン伝導性固体電解質薄膜。

【請求項6】 前記シリカメソ構造体がラメラ構造を有し、且つ層法線方向が揃っていることを特徴とする請求項3乃至4のいずれかの項に記載のイオン伝導性固体電解質薄膜。

【請求項7】 前記イオン伝導性固体電解質中のイオン伝導特性に、少なくとも1方向以上に異方性を有していることを特徴とする請求項3乃至6のいずれかの項に記載のイオン伝導性固体電解質薄膜。

【請求項8】 表面に配向処理の施された基板を作成する工程と、該基板上にイオン伝導性に寄与する部位を有する、少なくとも1種類以上の界面活性剤の存在下においてケイ素化合物を加水分解してシリカメソ構造体薄膜を作成する工程を含むことを特徴とするイオン伝導性固体電解質薄膜の製造方法。

【請求項9】 前記シリカメソ構造体薄膜を作成する工程において、基板に施した配向処理方法がラビングであることを特徴とする請求項8に記載のイオン伝導性固体電解質薄膜の製造方法。

【請求項10】 前記シリカメソ構造体薄膜を作成する工程において、配向処理を施した基板がラングミュアーブロジェット膜を形成した基板であることを特徴とする請求項8に記載のイオン伝導性固体電解質薄膜の製造方法。

【請求項11】 表面に配向処理の施された基板を作成する工程と、該基板上に少なくとも1種類以上の界面活性剤の存在下においてケイ素化合物を加水分解してシリカメソ構造体薄膜を作成する工程と、該シリカメソ構造体薄膜中の界面活性剤を除去し中空の構造とする工程と、該シリカメソ構造体薄膜内に少なくとも1種類以上のイオン伝導性物質を浸漬させることを特徴とする工程を含むことを特徴とするイオン伝導性固体電解質薄膜の製造方法。

とするイオン伝導性固体電解質薄膜の製造方法。

【請求項12】 前記シリカメソ構造体薄膜を作成する工程において、基板に施した配向処理方法がラビングであることを特徴とする請求項11に記載のイオン伝導性固体電解質薄膜の製造方法。

【請求項13】 前記シリカメソ構造体薄膜を作成する工程において、配向処理を施した基板がラングミュアーブロジェット膜を形成した基板であることを特徴とする請求項11に記載のイオン伝導性固体電解質薄膜の製造方法。

【請求項14】 少なくとも1種類以上のイオン伝導性に寄与する部位を有する少なくとも1種類以上の界面活性剤の存在下で、少なくとも1種類以上のケイ素化合物を加水分解する工程と、加水分解して得られた生成物を基板に塗布して磁場中で処理することにより、前記加水分解して形成されたシリカメソ構造体中のメソチャンネル方向に配向性を付与させる工程を含むことを特徴とするイオン伝導性固体電解質薄膜の製造方法。

【請求項15】 少なくとも1種類以上の界面活性剤の存在下で、少なくとも1種類以上のケイ素化合物を加水分解する工程と、加水分解して得られた生成物を基板に塗布して磁場中で処理することにより、前記加水分解して形成されたシリカメソ構造体中のメソチャンネル方向に配向性を付与させる工程と、該シリカメソ構造体中の界面活性剤を除去し中空の構造とする工程と、該シリカメソ構造体中の中空になったメソポア中に少なくとも1種類以上のイオン伝導性を有する物質を担持する工程を含むことを特徴とするイオン伝導性固体電解質薄膜の製造方法。

【請求項16】 前記シリカメソ構造体中のメソ構造方向に配向性を付与させる工程において、温度制御しながら磁場中で処理することを特徴とする請求項14または15に記載のイオン伝導性固体電解質薄膜の製造方法。

【請求項17】 前記シリカメソ構造体中の中空になったメソポア中に、少なくとも1種類以上のイオン伝導性を有する物質を担持する工程において、該イオン伝導性を有する物質を溶融させてシリカメソ構造体に浸漬させることで担持させることを特徴とする請求項11または15に記載のイオン伝導性固体電解質薄膜の製造方法。

【請求項18】 前記シリカメソ構造体中の中空になったメソポア中に、少なくとも1種類以上のイオン伝導性を有する物質を担持する工程において、該イオン伝導性を有する物質を溶媒に溶解させてシリカメソ構造体に浸漬させることで担持させることを特徴とする請求項11または15に記載のイオン伝導性固体電解質薄膜の製造方法。

【請求項19】 少なくとも1種類以上のイオン伝導性を有する物質を担持し、構造に方向性を付与したシリカメソ構造体薄膜と、該シリカメソ構造体薄膜に電界を印加する一对の電極とを有し、前記電極間に印加する電界

によりイオンを輸送することを特徴とするイオン伝導性固体電解質薄膜素子。

【請求項20】 基板上に形成された、少なくとも1種類以上のイオン伝導性を有する物質を担持し、構造に方向性を付与したシリカメソ構造体薄膜と、該シリカメソ構造体薄膜に電界を印加するための一対の電極とを有し、前記電極間に印加する電界によりイオンを輸送することを特徴とするイオン伝導性固体電解質薄膜素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、無機酸化物多孔体の応用に関連し、より詳しくは、構造の制御されたシリカメソ構造体薄膜を用いて作成された新規なイオン伝導性固体電解質薄膜、その製造方法及びイオン伝導性固体電解質薄膜素子に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 携帯電話やノート型パソコンに代表される携帯型電子機器が普及により、さらなる軽量化、小型化が必須とされ、高エネルギー密度を持つ薄型2次電池の開発が急ピッチに進められている。特に、1990年代に入り登場したリチウム2次電池はそれまでに用いられてきた鉛蓄電池、ニッケルーカドミウム電池をはるかに凌駕した放電電圧(3.6V)とエネルギー密度(120Wh/kg、300Wh/L)を持ち、ここ数年のうちにニッケル・水素電池を凌いで2次電池の主流になってきた。

【0003】 この2次電池における軽量化、小型化の解決の1つに、電解質の薄膜化、固体化がある。今後普及される2次電池の出力電圧は今後高電圧化への一途をたどっており、現状で用いられている液体電解質では、液漏れや短絡、電池形状の制限などにより上記解決策には対応できなくなってきた。このため高分子により液体電解質の固体化(以下、高分子系固体電解質と呼ぶ)や、無機系固体電解質などが提案されている。

【0004】 高分子系固体電解質には、大きくふたつのアプローチがある。ひとつは網の目になったポリマーマトリックス中に液体電解質を包含するゲル電解質である。ゲル電解質はモノマーを混合した液体電解質中で重合反応を行い、液体電解質で膨潤した重合体を作製するか、あらかじめ重合したポリマーを液体電解質に浸して膨潤させて作製する。

【0005】 ゲル電解質においてポリマーマトリックスは基本的に液体電解質を包含する機能を有するだけでイオン伝導には寄与しない。イオン伝導を担うのは液体電解質である。ポリマーマトリックス中でイオンは比較的自由に移動できるため、ゲル電解質のイオン伝導度は液体電解質に準じる値を示す。

【0006】 もう1つはポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイドあるいはこれら誘導体や共重合体等ポリエーテル構造を有するポリマーに支持電解質を溶

解した高分子固体電解質である。エーテル構造の酸素原子4個が1価のカチオン1個に配位することができる。このカチオンが高分子鎖のエーテル構造をホッピングしながら伝導してゆく。基本的に溶液を含まないため漏液の可能性は低い。

【0007】 しかしながら、これらの高分子系固体電解質は、上記の高分子により電解液をゲル化するには高分子またはモノマーを大量に入れる必要があり、その結果、得られる高分子系電解質では元の電解液よりその伝導度が著しく低下する、また、機械的強度、熱・経時的安定性などにも劣るという難点がある。

【0008】 さらに、無機系固体電解質は、アルミナ系、電解質材料のガラス化による固体化、セラミックス化による結晶構造の欠陥を用いた電解質などが挙げられる。しかし、常温でのイオン伝導度が低い、形状付与が難しいなどの欠点があるため、実用化まではいたってない。

【0009】 そこで、無機、有機系固体電解質の欠点を補う材料の1つとして、多孔質材料が期待されている。多孔質材料は、吸着、分離など様々な分野で利用されている。IUPACによれば、多孔体は、細孔径が2nm以下のマイクロポーラス、2~50nmのメソポーラス、50nm以上のマクロポーラスに分類される。マイクロポーラス多孔体には天然のアルミノケイ酸塩、合成アルミノケイ酸塩等のゼオライト、金属リン酸塩等が知られている。これらは、細孔のサイズを利用した選択的吸着、形状選択性触媒反応、分子サイズの反応容器として利用されている。

【0010】 報告されているマイクロポーラスクリスタルにおいては、細孔径は最大で1.5nm程度であり、さらに径の大きな固体の合成はマイクロポアには吸着できないような嵩高い化合物の吸着、反応を行うために重要な課題である。この様な大きなポアを有する物質としてシリカゲル、ピラー化粘土等が知られていたが、これらにおいては細孔径の分布が広く、細孔径の制御が問題であった。

【0011】 この様な背景の中、径の揃ったメソポアが蜂の巣状に配列した構造を有するメソポーラスシリカの合成が、ほぼ同時に異なる二つの方法で開発された。一方は、“Nature”第359巻710頁に記載されているような界面活性剤の存在下においてケイ素のアルコキシドを加水分解させて合成されるMCM-41と呼ばれる物質であり、他方は、“Journal of Chemical Society Chemical Communications”の1993巻680頁に記載されているような、層状ケイ酸の一種であるカネマイトの層間にアルキルアンモニウムをインターラートさせて合成されるFSM-16と呼ばれる物質である。

【0012】 この両者ともに、界面活性剤の集合体が鎌

型となってシリカの構造制御が行われていると考えられている。これらの物質は、ゼオライトのポアに入らないような嵩高い分子に対する触媒や吸着剤として非常に有用な材料である。

【0013】このような規則的な細孔構造を有するメソポーラスシリカは、種々のマクロスコピックな形態を示すことが知られている。例示すると、薄膜、ファイバー、微小球、モノリスなどが挙げられる。これらの多様な形態制御が可能であるがゆえに、メソポーラスシリカは、触媒、吸着剤以外に、光学材料や電子材料等の機能性材料への応用が期待されている。

【0014】このなかで、電子材料としての応用用途として、この細孔をイオンチャンネルとして利用する試みが行われている。例えば、“Journal of Materials Chemistry”の1999巻1475頁に記載されているものでは、アルキルポリエチレンオキシドを界面活性剤に用い、トリフルオロメタンスルホン酸リチウムを電解質として、ヘキサゴナル構造の細孔を有するメソポーラスシリカフィルムやモノリスを作成している。さらに、細孔内に形成される界面活性剤の集合体がイオンチャンネル構造を形成し、電解質のリチウムイオンが集合体中のポリエチレンオキシド部位を通じて移動するモデルを提案している。

【0015】従って、このメソポーラスシリカを用いることで、無機や有機電解質の欠点であった、形状付与、機械的強度などを解決した、新規なイオン伝導性固体電解質を提供できることが期待される。特に、液状電解質の漏洩は完全に無くすことが可能となる。

【0016】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、該報告では、以下のような問題点がある。すなわち、該報告では、加水分解重縮合をしたゾル溶液をスライドガラスに伸ばしフィルム状として、またはバルクで得られたメソポーラスシリカを粉碎し、ペレット状にして得ているため、メソ構造体の方向性がなく、ポアを配向させることができない。従って、得られるイオン輸送特性も、配向性がなくイオンチャンネルとしての特性を生かすことができない。

【0017】本発明は、上記問題に鑑みなされたもので、メソポアの配向性を有し、連続性、均一性の高く、伝導性に異方性を有した構造体および高いイオン伝導度を有する安定な固体電解質薄膜を提供することを目的とするものである。

【0018】また、本発明は上記のイオン伝導性固体電解質薄膜を容易に製造する方法を提供することを目的とするものである。さらに、本発明は、上記のイオン伝導性固体電解質薄膜を用いた素子を提供することを目的とするものである。

【0019】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明の第一の発

明は、複数の細孔を有し、該細孔の長手方向が実質的に同一方向であり、前記細孔中にイオン伝導性を有する物質を内包した構造体である。

【0020】本発明の第二の発明は、複数の層を有し、該層の法線方向が実質的に同一方向であり、前記層中にイオン伝導性を有する物質を内包した構造体である。

【0021】本発明の第三の発明は、イオン伝導性固体電解質薄膜である。即ち、本発明は、少なくとも1種類以上のイオン伝導性を有する物質を担持し、構造に方向性を付与したシリカメソ構造体薄膜を用いることを特徴とするイオン伝導性固体電解質薄膜である。

【0022】また、本発明は、基板上に形成された、少なくとも1種類以上のイオン伝導性を有する物質を担持し、構造に方向性を付与したシリカメソ構造体薄膜を用いることを特徴とするイオン伝導性固体電解質薄膜である。

【0023】前記シリカメソ構造体が2次元ヘキサゴナル構造を有し、且つ該シリカメソ構造体のメソチャンネル方向が一軸配向性を有しているのが好ましい。または、前記シリカメソ構造体がラメラ構造を有し、且つ層法線方向が揃っていることが好ましい。前記イオン伝導性固体電解質中のイオン伝導特性に、少なくとも1方向以上に異方性を有しているのが好ましい。

【0024】本発明の第四の発明は、イオン伝導性固体電解質薄膜の製造方法である。即ち、本発明は、表面に配向処理の施された基板を作成する工程と、該基板上にイオン伝導性に寄与する部位を有する、少なくとも1種類以上の界面活性剤の存在下においてケイ素化合物を加水分解してシリカメソ構造体薄膜を作成する工程を含むことを特徴とするイオン伝導性固体電解質薄膜の製造方法である。

【0025】また、本発明は、表面に配向処理の施された基板を作成する工程と、該基板上に少なくとも1種類以上の界面活性剤の存在下においてケイ素化合物を加水分解してシリカメソ構造体薄膜を作成する工程と、該シリカメソ構造体薄膜中の界面活性剤を除去し中空の構造とする工程と、該シリカメソ構造体薄膜内に少なくとも1種類以上のイオン伝導性物質を担持させる工程を含むことを特徴とするイオン伝導性固体電解質薄膜の製造方法である。

【0026】前記シリカメソ構造体薄膜を作成する工程において、基板に施した配向処理方法がラビングであるのが好ましい。前記シリカメソ構造体薄膜を作成する工程において、配向処理を施した基板がラングミュアーブロジェット膜を形成した基板であるのが好ましい。

【0027】本発明の第五の発明は、イオン伝導性固体電解質薄膜の別の製造方法である。即ち、本発明は、少なくとも1種類以上のイオン伝導性に寄与する部位を有する少なくとも1種類以上の界面活性剤の存在下で、少なくとも1種類以上のケイ素化合物を加水分解する工程

と、加水分解して得られた溶液を基板に塗布して磁場中で処理することにより、前記加水分解して形成されたシリカメソ構造体中のメソチャンネル方向に配向性を付与させる工程を含むことを特徴とするイオン伝導性固体電解質薄膜の製造方法である。

【0028】また、本発明は、少なくとも1種類以上の界面活性剤の存在下で、少なくとも1種類以上のケイ素化合物を加水分解する工程と、加水分解して得られた溶液を基板に塗布して磁場中で処理することにより、前記加水分解して形成されたシリカメソ構造体中のメソチャンネル方向に配向性を付与させる工程と、該シリカメソ構造体中の界面活性剤を除去し中空の構造とする工程と、該シリカメソ構造体中の中空になったメソポア中に少なくとも1種類以上のイオン伝導性を有する物質を担持する工程を含むことを特徴とするイオン伝導性固体電解質薄膜の製造方法である。

【0029】前記シリカメソ構造体中のメソ構造方向に配向性を付与させる工程において、温度制御しながら磁場中で処理するのが好ましい。前記シリカメソ構造体中の中空になったメソポア中に、少なくとも1種類以上のイオン伝導性を有する物質を担持する工程において、該イオン伝導性を有する物質を溶融させてシリカメソ構造体に浸漬させることで担持させるのが好ましい。

【0030】前記シリカメソ構造体中の中空になったメソポア中に、少なくとも1種類以上のイオン伝導性を有する物質を担持する工程において、該イオン伝導性を有する物質を溶媒に溶解させてシリカメソ構造体に浸漬させることで担持させるのが好ましい。

【0031】本発明の第六の発明は、少なくとも1種類以上のイオン伝導性を有する物質を担持し、構造に方向性を付与したシリカメソ構造体薄膜と、該シリカメソ構造体薄膜に電界を印加する一対の電極とを有し、前記電極間に印加する電界によりイオンを輸送することを特徴とするイオン伝導性固体電解質薄膜素子である。

【0032】本発明の第七の発明は、基板上に形成された、少なくとも1種類以上のイオン伝導性を有する物質を担持し、構造に方向性を付与したシリカメソ構造体薄膜と、該シリカメソ構造体薄膜に電界を印加するための一対の電極とを有し、前記電極間に印加する電界によりイオンを輸送することを特徴とするイオン伝導性固体電解質薄膜素子である。

【0033】

【発明の実施の形態】以下、本発明の詳細な実施の形態について、始めに用いる材料について、次いで製造方法について説明する。本発明に必要な材料としては、界面活性剤、シリカを形成するケイ素化合物、電解質が挙げられる。

【0034】界面活性剤は分子内にイオン伝導性を付与する部位を含むものを用いる。すなわち、ポリエチレングリコール、ポリエチレンオキシドなどのアルキレンエ

ーテル構造を有するものが好ましい。従って、ポリエチレンオキシドアルキレンエーテルのような非イオン系界面活性剤等が好ましく用いられる。

【0035】但し、形成されるメソ構造がヘキサゴナル構造である場合には、始めに形成したメソ構造体の細孔から、界面活性剤を除去した後にイオン伝導性の物質を導入することが可能であり、この場合には、用いる界面活性剤は特に限定されず、カチオン系界面活性剤、非イオン系界面活性剤などから適宜選択される。これらは1種類以上添加しても良い。

【0036】また、これらの界面活性剤はシリカが形成される時にミセル、より好ましくはリオトロピック液晶相を形成していなければならない。従って、溶媒を添加してこれらのミセルや液晶相を形成させる必要がある。その際の溶媒は、水が用いられるが、その他に、アルコール類、エーテル類を含む有機溶媒などを添加したものを用いても良い。溶媒の添加量は、シリカが形成される時に界面活性剤が臨界ミセル濃度を保つ量であり、後述するケイ素化合物の加水分解に必要な量の水を含んでいればよく、特に限定しない。この形成されるミセルの種類は層状ミセル、棒状ミセルなどがあげられ、リオトロピック液晶相は、ラメラ相、ヘキサゴナル相などが挙げられる。

【0037】また、シリカを形成するケイ素化合物は、加水分解重縮合などの何らかの方法でシリケートを生成する化合物であればよく、特に限定しない。具体的にはオルトケイ酸メチル、オルトケイ酸エチルなどに示される、アルコキシケイ素化合物及びヘキサメトキシジシロキサンなどに代表されるアルコキシケイ素化合物のオリゴマー、テトラクロロシランに代表されるクロロシラン化合物及びこれらのオリゴマーなどが挙げられるが、より好ましくはオルトケイ酸エチルが挙げられる。添加量は、使用する界面活性剤との相性により変化するため、特に限定しない。しかし、少なすぎるとメソ構造を固定化できず、また加えすぎるとメソ構造自体が形成されなくなる。

【0038】電解質は、広く公知の物が用いられ、特に限定されない。しかし、イオン解離能が高いもの、輸送されるイオンの対イオンの構造が大きいものが望ましい。具体的にはトリフルオロメタンスルホン酸塩、過塩素酸塩、塩化物塩、テトラ（トリフルオロメタン）アンモニウム塩などが挙げられ、塩としてはリチウム、カリウム、ナトリウムなどが挙げられる。添加量は各物質の性質により、添加量が異なるため限定はできない。しかし、少なすぎると伝導性が小さくなり、多すぎると、メソポア形成に影響が出る。また、添加する種類は1種類以上であっても良い。

【0039】ケイ素化合物の加水分解重縮合のために必要な触媒を加えても良い。具体的には硝酸、塩酸、テトラフルオロ酢酸などの酸類などが挙げられ、特に揮発性

の良い塩酸が好ましく用いられる。添加量は、少なくとも反応液のpHがシリカの等電位点の2以下になる様に適宜決定される。

【0040】次に、本発明のイオン伝導性固体電解質薄膜の製造方法について説明をする。形成されるシリカメソ構造体がヘキサゴナル構造である場合、製造方法は次の1から6の様な方法を用いることができる。

【0041】製造方法1：表面にラビング法により配向処理の施された基板上に、イオン伝導性に寄与する部位を有する界面活性剤の存在下、ケイ素化合物を加水分解してイオン伝導性固体電解質薄膜を作成する方法。

【0042】製造方法2：表面にラビング法により配向処理の施された基板上に、界面活性剤の存在下、ケイ素化合物を加水分解してシリカメソ構造体薄膜を作成する工程と、該シリカメソ構造体薄膜中の界面活性剤を除去し中空の構造とする工程と、該シリカメソ薄膜内に少なくとも1種類以上のイオン伝導性物質を担持させる工程の3つの工程を特徴としたイオン伝導性固体電解質薄膜を作成する方法。

【0043】製造方法3：表面にラングミュアーブロジェット膜を形成することで配向処理の施された基板上に、イオン伝導性に寄与する部位を有する界面活性剤の存在下、ケイ素化合物を加水分解してイオン伝導性固体電解質薄膜を作成する方法。

【0044】製造方法4：表面にラングミュアーブロジェット膜を形成することで配向処理の施された基板上に、界面活性剤の存在下、ケイ素化合物を加水分解してシリカメソ構造体薄膜を作成する工程と、該シリカメソ構造体薄膜中の界面活性剤を除去し中空の構造とする工程と、該シリカメソ薄膜内に少なくとも1種類以上のイオン伝導性物質を担持させる工程の3つの工程を特徴としたイオン伝導性固体電解質薄膜を作成する方法。

【0045】製造方法5：分子内にイオン伝導性に寄与する部位を有するイオン伝導性を有する物質の存在下、ケイ素化合物を加水分解し得られた生成物を、磁場中で処理することで、電解質中のメソチャンネル方向に配向性を付与させることを特徴とするイオン伝導性固体電解質薄膜を作成する方法。

【0046】製造方法6：界面活性剤の存在下、ケイ素化合物を加水分解し得られた生成物を、磁場中で処理することで、上記シリカメソ構造体中のメソチャンネル方向に配向性を付与させる工程と、該シリカメソ構造体中の界面活性剤を除去し中空の構造とする工程と、該シリカメソ構造体の中空になったメソポア中に、少なくとも1種類以上のイオン伝導性を有する物質を担持する工程の、3つの工程を特徴とするイオン伝導性固体電解質薄膜を作成する方法。

【0047】製造方法1、2では、表面処理をラビング法によるもの、製造方法3、4では、表面をラングミュアーブロジェット膜で処理することで配向処理を施した

もの、製造方法5、6では磁場による配向処理を行ったものであり、その後の工程を製造方法1、3、5は不要で、製造方法2、4、6は系内の界面活性剤を除去してイオン伝導性物質を担持させる工程を行う。表面処理を施した方法が、配向性が高いシリカメソ構造体（イオン伝導性固体電解質）が作成できるが、配向方向は基板に対し水平方向（図1中、xまたはy方向）しかできない。一方、磁場による方法は、配向性は表面処理を施した方法より劣るもの、配向方向は基板に対し、水平方向および垂直方向（図1中、x、y及びz軸方向）にもできる。この理由は次の事による。

【0048】近年の超伝導技術の発展により、強磁場が容易に利用できるようになっている。それに伴い、従来は効果が小さく注目されなかった反磁性物質に対する磁場の影響がいろいろと報告されてきている。モーゼ効果、磁気浮上、有機結晶、タンパク質、ゲルの磁場配向などは好例である。反磁性は外部磁場を打ち消すように誘起される電子の運動に起因し、ヘリウム、水素などの気体、銅、銀などの金属のほか、水や、高分子を含むほとんどの有機化合物は反磁性を示す。反磁性化率は非常に小さく 10^{-7} 程度であり、分子1個が磁場中で得る磁気エネルギーは熱エネルギーに比べて極めて小さい。しかし、強力な磁場を適当な条件下で作用させると、磁場効果が現れる。例えば鉛直方向の磁場勾配（dB/dz）中に水滴があるとき、磁場と磁場勾配の積（B · dB/dz）が1400 (T²/m) 以上になると、水に働く磁気力と重力が釣り合い、水滴が浮上する。

【0049】低分子液晶、高分子液晶などの異方性構造を有する物質は磁化率の異方性を示し磁場配向することがよく知られている。これは液晶中には、磁気異方性をもった配向ドメインが存在することによる。この様なドメインが磁場からのトルクを受け、磁場方向に回転する。すなわち磁場中に縦方向に置くか横方向に置くかにより得られる磁気エネルギーが異なる。このことを利用すると磁場内で物質を配向させることができる。従って、この性質を利用し、界面活性剤が液晶相を形成している状態で強磁場を作用させることにより、シリカメソ構造体の方向性を制御することが可能となり、イオンチャネルの方向が制御されたイオン伝導性固体電解質薄膜を形成することができる。

【0050】次に、製造方法1～2における製造方法を説明する。シリカメソ構造体薄膜を形成させる工程では、まず始めに界面活性剤の存在下でケイ素化合物を加水分解等の反応によりゾル溶液を得る操作を行う。この時には、製造方法1ではイオン伝導性を有する部位を有した界面活性剤、ケイ素化合物、水、電解質が必須であるが、好ましくはこの他に、触媒、溶媒を加えることが良い。また、製造方法2では、少なくとも界面活性剤、ケイ素化合物、水が必須である。またこれらの添加（混合）する順番は特に限定しないが、反応開始剤が触媒か

ケイ素化合物であるため、これらのどちらかを最後に加え、反応を開始することが好ましい。

【0051】本発明のシリカメソ構造体薄膜の形成に用いる反応容器は、例えば図2の様な構成のものである。反応容器21の材質は、薬品、特に酸に対する耐性を有するものであれば特に限定はなく、ポリプロピレンやテフロン（登録商標）のようなものを用いることができる。反応容器内には、耐酸性の材質の基板ホルダー23が例えば図2の様に置かれており、基板25はこれを用いて保持される。図2は基板を水平に保持する例を示してあるが、基板の保持は水平に限定されるものではない。また、基板は、図3（A）の様に溶液中に保持するのが一般的だが、図3（B）の様に基板32の配向の施された側の表面を反応溶液31の表面に接するように保持した場合にも同様の膜を形成することができる。反応容器は、反応中に圧力がかかっても破壊されないように、さらにステンレスのような剛性の高い材質の密閉容器に入れることもある。

【0052】使用する基板の材質に特に限定はないが、酸性条件に対して安定なものが好ましく、例示すると、石英ガラス、セラミクス、樹脂等が使用可能である。またその表面に、電極用の白金、金等、耐酸性の金属薄膜のパターンが形成されていても良い。その際のこれらの金属薄膜は、例えばスパッタのような方法で形成され、フォトリソグラフィーの手法を用いて任意のパターンが形成される。この金属のパターンが形成された基板上には、さらにスピンドルコート等の手法によって有機化合物の薄膜が形成され、さらにこれに対してラビング処理を施す。ラビング処理は、通常、布を巻き付けたローラーを基板表面に接触させながら回転させることによって行う。ラビング処理は、形成された薄膜全体に対して一方向に行うのが最も一般的であるが、ラビング処理を行う際に基板上の特定部分をマスクし、基板上の異なる部分を異なる方向にラビングすることも可能である。

【0053】この様な条件で基板上にシリカのメソ構造体を析出させることができる。析出させる際の温度は20～100°C程度の温度領域において選択される。反応温度が低い場合には、形成されるメソポアの構造が乱れる傾向がある。反応時間は数時間～数ヶ月程度で、時間が短いほど薄い膜が形成される。

【0054】ここで、イオン伝導性に寄与する部位を有する界面活性剤を用いた場合、すなわち製造方法1であると、イオン伝導性固体電解質が作成できることとなる。

【0055】製造方法2は、さらに、このシリカメソ複合体からテンプレートの界面活性剤ミセルを除去することでメソポーラスシリカ薄膜を作成する。界面活性剤の除去は、焼成、溶剤による抽出、超臨界状態の流体による抽出等の中から選択される。例えば、空気中、550°Cで10時間焼成することによって、メソ構造をほとん

ど破壊することなくメソ構造体薄膜から完全に界面活性剤を除去することができる。また、溶剤抽出等の手段を用いると、100%の界面活性剤の除去は困難ではあるものの、焼成に耐えられない材質の基板上に形成されたシリカメソ構造体から有機成分を除去することが可能である。

【0056】イオン伝導性を有する物質を担持させる工程では、該シリカメソ構造体中にイオン伝導性を有する物質を溶融させ、シリカメソ構造体に直接浸漬させる方法、該イオン伝導性を有する物質を溶媒に溶解させ、シリカメソ構造体に浸漬させて乾燥させる方法等の中から選択される。

【0057】この際のイオン伝導性を有する物質の他に、ポリカーボネート、ジメトキシエタン、ジメチルホルムアミド等の電解液、ポリアルキレングリコールやポリアルキレンオキシドのような輸送を補助する物質を添加しても良い。また、使用する溶媒はイオン伝導性を有する物質、または上記電解液や輸送を補助する物質がこれに溶解すればよく、特に限定しない。さらにこれらの溶媒がイオン伝導性を阻害する場合は、乾燥等により溶媒を除去する必要がある。

【0058】一例として、イオン伝導性を有する物質を溶融させ、シリカメソ構造体に含浸させる方法では、ポリエチレングリコールとイオン伝導性物質としての塩化リチウムを混合し加熱溶解させたところへ、該シリカメソ構造体を入れ含浸し、取り出すことでイオン伝導性固体電解質が作成される。

【0059】次に、製造方法3～4における製造方法を説明する。シリカメソ構造体薄膜を形成させる工程では、まず始めに、界面活性剤の存在下でケイ素化合物を加水分解等の反応によりゾル溶液を得る操作を行う。この時には、製造方法3ではイオン伝導性を有する部位を有した界面活性剤、ケイ素化合物、水、電解質が必須であるが、好ましくはこの他に触媒、溶媒を加えることが良い。また、製造方法4では、少なくとも界面活性剤、ケイ素化合物、水が必須である。またこれらの添加（混合）する順番は特に限定しないが、反応開始剤が触媒かケイ素化合物であるため、これらのうちどちらかを最後に加え、反応を開始することが好ましい。

【0060】本発明のシリカメソ構造体薄膜の形成に用いる反応容器は製造方法1～2と同様でよい。用いる基板は、表面にラングミュアーブロジェット膜（以下LB膜と略す）が形成されたものである。LB膜は、水面上に展開された単分子膜を基板上に移しとった膜であり、成膜を繰り返すことで所望の層数の膜を形成することができる。本発明でいうLB膜とは、基板上に形成されたLB膜に熱処理等の処理を施し、累積構造を保ったままで化学構造を変化させたLB膜誘導体の単分子累積膜を包含する。

【0061】LB膜の成膜には一般的な方法が用いられ

る。一般的なLB膜の成膜装置を模式的に図4に示す。図4において、41は純水42を満たした水槽である。43は固定バリアであり、不図示の表面圧センサーがつけられている。水面上の単分子層46は、目的の物質または目的物質前駆体の溶解した液体を可動バリア44との間の領域の水面上に滴下することで形成され、可動バリア44の移動によって表面圧が印加される構造になっている。可動バリアは、基板に膜を成膜する間一定の表面圧が印加されるように表面圧センサーによってその位置が制御されている。純水は不図示の給水装置、及び排水装置により常に清浄なものが供給される様になっている。水槽42には一部窪みが設けられており、この位置に基板45が保持され、不図示の並進装置によって一定の速度で上下する構造になっている。水面上の膜は基板が水中に入していく際、及び引き上げられる際に基板上に移し取られる。

【0062】本発明で用いられるLB膜はこの様な装置を用いて、水面上に展開された単分子層に表面圧をかけながら、基板を水中に出し入れすることで基板上に1層ずつ単分子層を形成することにより得られる。膜の形態、及び性質は、表面圧、基板の押し込み／引き上げの際の移動速度、及び層数でコントロールされる。成膜の際の表面圧は、表面積—表面圧曲線から最適な条件が決定されるが、一般的には数mN/mから数十mN/mの値である。また、基板の移動速度は、一般的には数mm/分～数百mm/分である。LB膜の成膜方法は、以上述べたような方法が一般的であるが、本発明に用いられるLB膜の成膜方法はこれに限定されず、例えば、サブフェイズである水の流動を用いるような方法を用いることもできる。

【0063】LB膜を成膜する基板の材質に特に限定はないが、酸性条件に対して安定なものが好ましい。例示すると、石英ガラス、セラミクス、樹脂等が使用可能である。またその表面に、電極用の白金、金等、耐酸性の金属薄膜のパターンが形成されていても良い。その際のこれらの金属薄膜は、例えばスパッタのような方法で形成され、フォトリソグラフィーの手法を用いて任意のパターンが形成される。この金属のパターンを形成した後、LB膜を形成する。

【0064】この様な条件で基板上にシリカのメソ構造体を析出させることができる。析出させる際の温度は20～100°C程度の温度領域において選択される。反応温度が低い場合には、形成されるメソポアの構造が乱れる傾向がある。反応時間は数時間～数ヶ月程度で、時間が短いほど薄い膜が形成される。

【0065】ここで、イオン伝導性に寄与する部位を有する界面活性剤を用いた場合、すなわち製造方法3であると、イオン伝導性固体電解質薄膜が作成できることとなる。

【0066】製造方法4においてはさらに、このシリカ

メソ複合体からテンプレートの界面活性剤ミセルを除去することでメソポーラスシリカ薄膜を作成し、さらにイオン伝導性を有する物質を担持する工程を行うことで、イオン伝導性固体電解質薄膜が作成される。この工程は製造方法2の時と同様でよい。

【0067】次に、製造方法5～6における製造方法を説明する。シリカメソ構造体薄膜を形成させる工程では、まず始めに、界面活性剤の存在下でケイ素化合物を加水分解等の反応によりゾル溶液を得る操作を行う。この時には、製造方法5ではイオン伝導性を有する部位を有した界面活性剤、ケイ素化合物、水、電解質が必須であるが、好ましくはこの他に触媒、溶媒を加えることが良い。また、製造方法6では、少なくとも界面活性剤、ケイ素化合物、水が必須である。またこれらの添加（混合）する順番は特に限定しないが、反応開始剤が触媒かケイ素化合物であるため、これらのうちどちらかを最後に加え、反応を開始することが好ましい。また、反応時において、加熱、または減圧を行うことにより反応の進行を促進しても良い。

【0068】イオン伝導性固体電解質薄膜を作成するための基板、容器も特に限定しない。また、基板上に、電極用の銅、白金、チタン、ITOなど導電層を形成させ、フォトリソグラフィー等の手法を用いて任意のパターンを形成させるなどの処理をした後に、シリカ層を形成させても良い。しかし、基板とシリカが化学的結合、または物理的に結合し、基板とシリカが剥離しないことが必要である。

【0069】このシリカのゾル溶液は、スピンドルコート、ディップコート、ミストコートの様な一般的な方法で基板に塗布され、磁場発生装置内で配向処理を施すと同時に、シリカの重縮合をおこさせる。

【0070】本発明でのメソポア方向を配向させるために必要な磁場強度は、使用する界面活性剤、水の量、界面活性剤の分子集合体の形成される条件等により最低必要強度が全て異なるため限定ができないが、最低1T程度以上あればよい。また、界面活性剤と水との間で形成される集合体構造が、温度依存があるため、磁場発生装置内に温度制御できる部位があり、所望の集合体構造を形成する温度にて磁場配向及びシリカ形成が行われることがより好ましい。

【0071】ここで、イオン伝導性に寄与する部位を有する界面活性剤を用いた場合、すなわち製造方法5であると、イオン伝導性固体電解質薄膜が作成できることとなる。

【0072】製造方法6においてはさらに、このシリカメソ複合体からテンプレートの界面活性剤ミセルを除去することでメソポーラスシリカ薄膜を、またさらにイオン伝導性を有する物質を担持する工程を行うことで、イオン伝導性固体電解質薄膜が作成される。この工程は製造方法2の時と同様でよい。

【0073】形成されるシリカメソ構造体が、ラメラ構造である場合には、製造方法は上記の1から6の製造方法とは異なる。すなわち、ラメラ構造の薄膜の場合、層法線方向は自発的に基板法線方向に一致するため、配向処理が不要になる。また、ラメラ構造の場合、界面活性剤を除去すると、構造が崩壊するため、界面活性剤を除去した後に、イオン伝導性の物質を担持すると言う方法は適用できない。

【0074】ラメラ構造のシリカメソ構造体を用いた際の製造方法を説明する。シリカメソ構造体薄膜を形成させる工程では、まず始めに、界面活性剤の存在下でケイ素化合物を加水分解等の反応によりゾル溶液を得る操作を行う。この時には、イオン伝導性を有する部位を有した界面活性剤、ケイ素化合物、水、電解質が必須であるが、好ましくはこの他に触媒、溶媒を加えることが良い。またこれらの添加（混合）する順番は特に限定しないが、反応開始剤が触媒かケイ素化合物であるため、これらのうちどちらかを最後に加え、反応を開始することが好ましい。また、反応時において、加熱、または減圧を行うことにより反応の進行を促進しても良い。

【0075】このシリカのゾル溶液は、スピンドルコート、ディップコート、ミストコートの様な一般的な方法で基板に塗布され、シリカの重縮合をおこさせる。このような工程で、ラメラ構造のシリカメソ構造体を用いてイオン伝導性固体電解質薄膜が形成される。

【0076】ラメラ構造のシリカメソ構造体を用いた場合には、面内でのイオン伝導性の異方性は得られないが、方向性の付与が自発的に起こるので、作成が容易であるという特長をもつ。

【0077】以上の説明を元に、本発明の形態の一例を図5に示す。シリカメソ構造体52にはヘキサゴナル構造を持ったメソポアが一軸配向して存在している。そのポア57の1つを拡大すると、界面活性剤がミセル構造をとっている。そして界面活性剤の親水性部54内に移動するイオン55が存在する。対イオン56が界面活性剤の疎水性部53近傍に存在する。このことにより、イオン移動に異方性を持たせることができ、対イオンの移

表1 ポリイミドAのラビング条件

布材質	ナイロン
ローラー径 (mm)	24
押し込み (mm)	0.4
回転数 (rpm)	1000
ステージ速度 (mm/min)	600
繰り返し回転	2

【0084】ポリエチレンオキシド10セチルエーテル (Aldrich 社製) 6.0 gと、テトラフルオロ

動を抑えることが可能である。

【0078】

【実施例】以下、実施例を用いてさらに詳細に本発明を説明するが、本発明は、これら実施例に限定されるものではなく、本発明が達成される範囲内で、界面活性剤種、ケイ素化合物、及び反応条件等が異なるものも含有する。

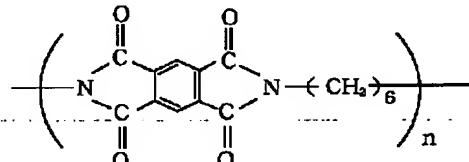
【0079】実施例1

本実施例は、発明の実施の形態で述べた製造方法1に基づき、イオン伝導性固体電解質薄膜を作成した例である。

【0080】基板にイオン伝導性固体電解質薄膜を作成するにあたり、図6に示すような基板を作成した。用いた基板は、あらかじめアセトン、イソプロピルアルコール、及び純水で洗浄し、オゾン発生装置中で表面をクリーニングした38mm(1.5インチ)角の無アルカリガラス(Corning社製 7059)であり、該基板の表面には白金を100nm、次いでチタンを50nmの厚さにスパッタにより蒸着し、図6の如くパターニングを施してある。この基板に、スピンドルコートによってポリアミック酸AのNMP溶液をスピンドルコートにより塗布し、200°Cで1時間焼成して下記の構造式で示されるポリイミドAを形成した。

【0081】

【化1】



(ポリイミドA)

【0082】これに対して、表1の条件でラビング処理を施し、基板として用いた。ラビング方向は図6に示す方向とした。

【0083】

【表1】

表1 ポリイミドAのラビング条件

メタンスルホン酸リチウム(キシダ化学(株)製)2.0 gを128mlの水に溶解し、濃塩酸(約35%、キ

シダ化学（株）製）20mIを加える。これにオルトケイ酸テトラエチル2.2mIを添加し、室温で2分30秒かく拌した。これを上記基板を保持した基板ホルダーの入った図2の構成のテフロン容器中に入れ、基板が溶液中に保持されるようにした。この容器に蓋をし、さらにステンレス製の密閉容器に入れた後に80°Cに保ったオープン中に保持した。保持時間は、3日間保持した。

【0085】所定の時間反応溶液と接触させた基板は、容器から取り出し、純水で十分に洗浄した後に、室温において自然乾燥させた。基板上には、シリカメソ構造体の連続膜が形成されていると言うことが確認された。光学顕微鏡でこの膜を観察したところ、ラビング方向に直交する方向に、一軸配向したテクスチャーが観察され、細孔の配向性が示唆された。

【0086】このシリカメソ構造体薄膜が形成された基板をX線回折分析で分析した。その結果、面間隔5.1nmの、ヘキサゴナル構造の(100)面に帰属される強い回折ピークが確認され、この薄膜がヘキサゴナルな細孔構造を有することが確かめられた。広角の領域には回折ピークが認められないことから、壁を構成するシリカは非晶質であることがわかった。

【0087】このシリカメソ構造体薄膜中のメソチャンネルの一軸配向性を定量的に評価するために、面内X線回折分析による評価を行った。この方法は、Chemistry of Materials誌第11巻1609ページに記載されているような、基板に垂直な(110)面に起因するX線回折強度の面内回転依存性を測定するもので、メソチャンネルの配向方向とその分布を調べることができる。本実施例で測定された(110)面回折強度の面内回転角度依存性より、本実施例で作成されたシリカメソ構造体薄膜中では、メソチャンネルはポリイミドのラビング方向に直交する方向に配向しており、その配向方向の分布は半値幅が約21°であることが示された。以上述べたように、一軸配向性のシリカメソ構造体薄膜の基板上への形成が確認された。

【0088】さらに、このイオン伝導性固体電解質の表面に白金電極を形成し、厚さ方向のイオン伝導度の測定をできるようにした。

【0089】この素子の各白金電極部に形成されたシリカメソ構造体薄膜を部分的に剥離し、端子をつなぎ、 1.3×10^{-3} Pa (10^{-5} torr)、100°Cの条件下で1日乾燥したあと、インピーダンスをインピーダンス測定装置 S11287 (Solatoron社製)により測定した。測定方向は、図6中、ヘキサゴナル構造の長手方向をx軸、基板に対し垂直な方向をz軸とした。

【0090】その結果、25°Cにおいてx軸方向での伝導度が $2.3 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}^{-1}$ と言う良好なイオン伝導性を示し、温度依存性もArrheniusの式に則った。また、y軸、z軸方向の伝導度は測定限界以下で、

ヘキサゴナル構造を持った1軸性イオンチャンネルによる異方性が確認された。

【0091】本実施例において、基板を溶液中に保持するかわりに、配向処理を施した面を溶液表面に接触させるように保持した場合にも、同様の構造のイオン伝導性固体電解質薄膜を作成することができた。

【0092】実施例2

本実施例は、発明の実施の形態で述べた製造方法2に基づき、イオン伝導性固体電解質薄膜を作成した例である。基板は実施例1と同じ処方により作成し、ポリイミドAのラビング処理を施した配向膜が形成されている。

【0093】セチルトリメチルアンモニウム塩化物2.82gを108mIの純水に溶解し、36%塩酸を48.1mI添加して2時間攪拌し、界面活性剤の酸性溶液とした。この溶液にテトラエトキシシラン(TEOS)1.78mIを加え、攪拌し、上記基板を保持した基板ホルダーの入った図2の構成のテフロン容器中に入れ、基板が溶液中に保持されるようにした。最終的な溶液組成はモル比で、 $\text{H}_2\text{O} = 100 : \text{HCl} = 7 : \text{セチルトリメチルアンモニウム塩化物} = 0.11 : \text{TEOS} = 0.10$ である。この容器に蓋をし、さらにステンレス製の密閉容器に入れた後に80°Cに保ったオープン中に保持した。保持時間は、3日間とした。

【0094】所定の時間反応溶液と接触させた基板は、容器から取り出し、純水で十分に洗浄した後に、室温において自然乾燥させた。所定の時間反応溶液と接触させた基板は、容器から取り出し、純水で十分に洗浄した後に、室温において自然乾燥させた。基板上には、シリカメソ構造体の連続膜が形成されていると言うことが確認された。光学顕微鏡でこの膜を観察したところ、ラビング方向に直交する方向に、一軸配向したテクスチャーが観察され、細孔の配向性が示唆された。

【0095】このシリカメソ構造体薄膜が形成された基板をX線回折分析で分析した。その結果、面間隔3.6nmの、ヘキサゴナル構造の(100)面に帰属される強い回折ピークが確認され、この薄膜がヘキサゴナルな細孔構造を有することが確かめられた。広角の領域には回折ピークが認められないことから、壁を構成するシリカは非晶質であることがわかった。

【0096】このシリカメソ構造体薄膜中のメソチャンネルの一軸配向性を定量的に評価するために、面内X線回折分析による評価を行った。本実施例で測定された(110)面回折強度の面内回転角度依存性より、本実施例で作成されたシリカメソ構造体薄膜中では、メソチャンネルはポリイミドのラビング方向に直交する方向に配向しており、その配向方向の分布は半値幅が約13°であることが示された。以上述べたように、一軸配向性のシリカメソ構造体薄膜の基板上への形成が確認された。

【0097】このシリカメソ構造体の薄膜を作成した基

板を、マッフル炉に入れ、 $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で 550°C まで昇温し、空気中で10時間焼成した。焼成後の基板表面の形状には、焼成前と比較して大きな差異は認められなかった。さらに、焼成後の薄膜のX線回折分析の結果、面間隔 3.4 nm の強い回折ピークが観測され、ヘキサゴナルな細孔構造が保持されていることが確かめられた。焼成後にも、広角領域には回折ピークは確認されておらず、壁のシリカは非晶質のままであることが確認された。また、赤外吸収スペクトル等の分析により、この焼成後の試料には既に界面活性剤に起因する有機物成分は残存していないことが確かめられた。さらに、焼成後にもメソチャネルの一軸配向性が完全に保持されていることが面内X線回折により確認された。

【0098】この焼成したシリカメソ構造体を、テトラフルオロメタンスルホン酸リチウム（キシダ化学社製） 2.0 g とポリエチレングリコール（数平均分子量 1500 、Aldrich社製） 20.0 g を加熱溶解させた溶液に一晩浸漬した。その後溶液から取り出し、表面を良く拭き、表面に厚さ方向でのイオン伝導度を測定するための白金電極を形成しイオン伝導性固体電解質素子とした。

【0099】この素子について実施例1と同様にインピーダンス測定を行った。測定方向は図6中、ヘキサゴナル構造の長手方向を x 軸、基板に対し垂直な方向を z 軸とした。

【0100】その結果、 25°C において x 軸方向での伝導度が $2.9 \times 10^{-3}\Omega\text{cm}^{-1}$ で良好なイオン伝導性を示し、温度依存性もArrheniusの式に則った。また、 y 軸、 z 軸方向の伝導度は測定限界以下で、ヘキサゴナル構造を持った1軸性イオンチャンネルによる異方性が確認された。

【0101】実施例3

本実施例は、発明の実施の形態で述べた製造方法3に基づき、イオン伝導性固体電解質薄膜を作成した例である。

【0102】基板にイオン伝導性固体電解質薄膜を作成するにあたり、図6に示すような基板を作成した。用いた基板は、あらかじめアセトン、イソプロピルアルコール、及び純水で洗浄し、オゾン発生装置中で表面をクリーニングした 38 mm （1.5インチ）角の無アルカリガラス（Corning社製 7059）であり、該基板の表面には白金を 100 nm 、次いでチタンを 50 nm スパッタにより蒸着し、図6の如くパターニングをしてある。

【0103】ポリアミック酸AとN,N'-ジメチルヘキサデシルアミンとを $1:2$ のモル比で混合し、ポリアミック酸AのN,N'-ジメチルヘキサデシルアミン塩を作成した。これをN,N-ジメチルアセトアミドに溶解し 0.5 mM の溶液とし、この溶液を 20°C に保ったLB膜成膜装置の水面上に滴下した。水面上に形成され

た単分子膜は、 $30\text{ mM}/\text{m}$ の一定の表面圧を印加しながら、 $5.4\text{ mm}/\text{min}$ のディップ速度で基板上に移し取った。LB膜の引き上げ方向は、図6に示した方向である。基板上に30層のポリアミック酸アルキルアミン塩LB膜を成膜した後、窒素ガスフローの下で 300°C で30分間焼成してポリイミドALB膜を形成した。ポリアミック酸の脱水閉環によるイミド化、及びアルキルアミンの脱離は赤外吸収スペクトルより確認した。

【0104】ポリエチレンオキシド 10 g セチルエーテル（Aldrich社製） 6.0 g と、テトラフルオロメタンスルホン酸リチウム（キシダ化学（株）製） 2.0 g を 128 mL の水に溶解し、濃塩酸（約 35% 、キシダ化学（株）製） 20 mL を加える。これにオルトケイ酸テトラエチル 2.2 mL を添加し、室温で2分30秒かく押した。これを上記基板を保持した基板ホルダーの入った図2の構成のテフロン容器中に入れ、基板が溶液中に保持されるようにした。この容器に蓋をし、さらにステンレス製の密閉容器に入れた後に 80°C に保ったオーブン中に保持した。保持時間は、3日間保持した。

【0105】所定の時間反応溶液と接触させた基板は、容器から取り出し、純水で十分に洗浄した後に、室温において自然乾燥させた。基板上には、シリカメソ構造体の連続膜が形成されていることが確認された。光学顕微鏡でこの膜を観察したところ、LB膜形成時の基板の引き上げ方向に直交する方向に、一軸配向したテクスチャーが観察され、細孔の配向性が示唆された。

【0106】このシリカメソ構造体薄膜が形成された基板をX線回折分析で分析した。その結果、面間隔 5.1 nm の、ヘキサゴナル構造の（100）面に帰属される強い回折ピークが確認され、この薄膜がヘキサゴナルな細孔構造を有することが確かめられた。広角の領域には回折ピークが認められることから、壁を構成するシリカは非晶質であることがわかった。このメソ構造体薄膜中のメソチャンネルの一軸配向性を定量的に評価するため、面内X線回折による評価を行った。その結果、本実施例で測定された（110）面回折強度の面内回転角度依存性より、本実施例で作成されたシリカメソ構造体薄膜中では、メソチャンネルはLB膜作成時の引き上げ方向に直交する方向に配向しており、その配向方向の分布は半値幅が約 20° であることが示された。以上述べたように、一軸配向性のシリカメソ構造体薄膜の基板上への形成が確認された。

【0107】さらに、このイオン伝導性固体電解質の表面に白金電極を形成し、厚さ方向のイオン伝導度を測定できるようにした。この素子を実施例1と同様にインピーダンス測定を行った。測定方向は図6中、ヘキサゴナル構造の長手方向を x 軸、基板に対し垂直な方向を z 軸とした。

【0108】その結果、 25°C において x 軸方向での伝導度が $2.4 \times 10^{-3}\Omega\text{cm}^{-1}$ と良好なイオン伝導性を

示し、温度依存性もArrheniusの式に則った。また、y軸、z軸方向の伝導度は測定限界以下で、ヘキサゴナル構造を持った1軸性イオンチャンネルによる異方性が確認された。

【0109】本実施例において、基板を溶液中に保持するかわりに、配向処理を施した面を溶液表面に接触させるように保持した場合にも、同様の構造のイオン伝導性固体電解質薄膜を作成することができた。

【0110】実施例4

本実施例は、実施例2と同様の方法でラビング処理を行ったポリイミド上に形成した一軸配向性シリカメソ構造体薄膜から、焼成によって界面活性剤を除去した後に、イオン伝導性物質の溶液に浸漬し、細孔内にイオン伝導性物質を導入した例である。

【0111】実施例2の操作に従って界面活性剤を除去した一軸配向性のメソポーラスシリカ薄膜を得た。これを、テトラフルオロメタンスルホン酸リチウム（キシダ化学社製）1.0gとポリエチレングリコール（数平均分子量1500、Aldrich社製）20.0gを、1.2ジメトキシエタン（東京化成（株）社製）20mLに加熱溶解させた溶液に5時間浸漬した。その後溶液から取り出し、表面を良く拭き取り、各面に白金電極を形成しイオン伝導性固体電解質を作成した。この素子を実施例1と同様にインピーダンス測定を行った。測定方向は図6中、ヘキサゴナル構造の長手方向をx軸、基板に対し垂直な方向をz軸とした。

【0112】その結果、25°Cにおいてx軸方向での伝導度が $4.5 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}^{-1}$ を示し、温度依存性もArrheniusの式に則った。また、y軸、z軸方向の伝導度は測定限界以下で、ヘキサゴナル構造を持った1軸性イオンチャンネルによる異方性が確認された。実施例2と比較し、イオン伝導度がやや低い値となったが、短い時間で導入でき、プロセスに有利である。

【0113】実施例5

本実施例は、発明の実施の形態で述べた製造方法5に基づき、イオン伝導性固体電解質薄膜を作成した例である。

【0114】基板にイオン伝導性固体電解質薄膜を作成するにあたり、図6に示すような基板を作成した。用いた基板は3.8mm（1インチ）角の無アルカリガラス（Corning社製 7059）であり、該基板の表面には図6の如く下層に白金、上層にチタンをパターニングしてある。

【0115】ポリエチレンオキシド10ラウリルエーテル（Aldrich社製）2.0g、オルトケイ酸エチル（東京化成（株）製）2.8g、テトラフルオロメタンスルホン酸リチウム（キシダ化学社製）0.2g、水2.0gを加え、80°Cになるよう加熱かく拌した。これに濃塩酸（約35%、キシダ化学（株）製）0.2gを加え、減圧下30分加熱かく拌した。得られた溶液

を、スピンドルで基板に塗布した。この基板を温度制御可能な超伝導磁場発生装置（11.7T）に挿入し、磁場を発生させながら80°Cから0.5°C/minで室温まで冷却し、イオン伝導性固体電解質を作成した。磁場の方向は図6に示した方向である。

【0116】このシリカメソ構造体薄膜が形成された基板をX線回折分析で分析した。その結果、面間隔4.6nmの、ヘキサゴナル構造の（100）面に帰属される強い回折ピークが確認され、この薄膜がヘキサゴナルな細孔構造を有することが確かめられた。広角の領域には回折ピークが認められないことから、壁を構成するシリカは非晶質であることがわかった。

【0117】このシリカメソ構造体薄膜中のメソチャンネルの一軸配向性を定量的に評価するために、面内X線回折分析による評価を行った。本実施例で測定された（110）面回折強度の面内回転角度依存性より、本実施例で作成されたシリカメソ構造体薄膜中では、メソチャンネルはポリイミドのラビング方向に直交する方向に配向しており、その配向方向の分布は半値幅が約45°であることが示された。以上述べたように、一軸配向性のシリカメソ構造体薄膜の基板上への形成が確認された。

【0118】さらに、このイオン伝導性固体電解質の表面に白金電極を形成し、厚さ方向のイオン伝導度を測定できるようにした。この素子を実施例1と同様にインピーダンス測定を行った。測定方向は図6中、ヘキサゴナル構造の長手方向をx軸、基板に対し垂直な方向をz軸とした。

【0119】その結果、25°Cにおいてx軸方向での伝導度が $5.3 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}^{-1}$ を示し、温度依存性もArrheniusの式に則った。また、y軸、z軸方向の伝導度は測定限界程度で、ヘキサゴナル構造を持った1軸性イオンチャンネルによる異方性が確認された。

【0120】実施例6

本実施例は、ラメラ構造を持つイオン伝導性固体電解質素子を作成した例である。ポリエチレンオキシド10ステアリルエーテル（Aldrich社製）2.0g、オルトケイ酸エチル（東京化成（株）製）2.8g、テトラフルオロメタンスルホン酸リチウム（キシダ化学社製）0.2g、水2.0gを加え、80°Cになるよう加熱かく拌した。これに濃塩酸（約35%、キシダ化学（株）製）0.2gを加え、減圧下30分加熱かく拌した。得られた溶液を、スピンドルで基板に塗布した。

【0121】このシリカメソ構造体薄膜が形成された基板をX線回折分析で分析した。その結果、面間隔6.4nmの、ラメラ構造の（100）面に帰属される強い回折ピークが確認され、この薄膜がラメラ構造を有することが確かめられた。広角の領域には回折ピークが認められないことから、壁を構成するシリカは非晶質であるこ

とがわかった。

【0122】さらに、このイオン伝導性固体電解質の表面に白金電極を形成し、厚さ方向のイオン伝導度の測定をできるようにした。この素子を実施例1と同様にインピーダンス測定を行った。測定方向は、図6中、基板に対して平行な2方向をx軸、y軸、基板に対し垂直な方向をz軸とした。その結果、25°Cにおいてx軸、y軸方向の伝導度が $2.8 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}^{-1}$ と良好なイオン伝導性を示し、z軸方向の伝導度は測定限界以下で、ラメラ構造を持った平面性イオンチャンネルによる異方性が確認された。また、イオン伝導性が観測されたx、y軸方向のイオン伝導度の温度依存性もArrheniusの式に則った。

【0123】比較例1

基板にイオン伝導性固体電解質薄膜を作成するにあたり、図6に示すような基板を作成した。用いた基板は3.8mm(1インチ)角の無アルカリガラス(Corning社製7059)であり、該基板の表面には図6の如く下層に白金、上層にチタンをパターニングしてある。この基板に、実施例5で用いたものと同じ前駆体溶液を用い、同じ条件でスピンドルコートしシリカメソ構造体の薄膜を形成した。

【0124】このシリカメソ構造体薄膜が形成された基板をX線回折分析で分析した。その結果、面間隔4.6nmの、ヘキサゴナル構造の(100)面に帰属される強い回折ピークが確認され、この薄膜がヘキサゴナルな細孔構造を有することが確かめられた。広角の領域には回折ピークが認められないことから、壁を構成するシリカは非晶質であることがわかった。しかし、面内X線回折分析により、本実施例で作成されたシリカメソ構造体薄膜中では、メソチャンネルはランダムな方向を向いていることがわかった。

【0125】さらにこの素子の各白金部位上のシリカメソ薄膜を剥離した後に端子をつなぎ、 $1.3 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ (10^{-5} torr)、100°Cの条件下で1日乾燥したあと、インピーダンスをインピーダンス測定装置S11287(Solatron社製)により測定した。測定方向は、図6中、基板に対して平行な2方向をx軸、y軸、基板に対し垂直な方向をz軸とした。

【0126】その結果、伝導度は25°Cではx、y軸方向では $4.5 \times 10^{-6} \Omega \text{ cm}^{-1}$ と言う低いイオン伝導性を示し、またz軸方向では測定限界程度であった。従つてメソチャンネルの配向が達成されていない膜の場合は、イオン伝導度が低いと言う結果が得られた。

【0127】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、細孔中に少なくとも1種類以上のイオン伝導性を有する有機化合物を担持したメソポーラス薄膜により、上記薄膜中のメソ構造方向に配向性を付与させることにより、

該薄膜中のイオン伝導特性に、少なくとも1方向以上に異方性を有する高いイオン伝導度を有する安定な固体電解質薄膜を作成することができる。

【0128】また、本発明の製造方法は、イオン伝導性に異方性を有したイオン伝導性固体電解質薄膜を容易に得ることができる。また、本発明は、上記のイオン伝導性に異方性を有したイオン伝導性固体電解質薄膜を用いた素子を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例中のインピーダンス測定における配向方向と測定方向を示す概略図である。

【図2】本発明におけるシリカメソ複合体薄膜を形成するための反応容器を示す概略図である。

【図3】反応溶液中における基板の保持方法を示す説明図である。

【図4】本発明に用いられるLBI膜成膜装置を示す模式図である。

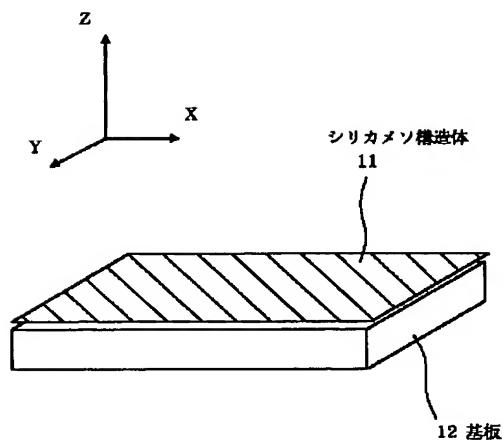
【図5】本発明のイオン伝導性固体電解質薄膜の一実施態様を示す概略図である。

【図6】インピーダンス測定における基板の電極パターンの一例と電極方向と測定方向を示す概略図である。

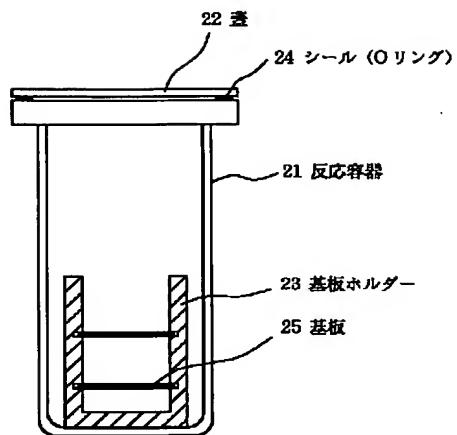
【符号の説明】

- 1 1 シリカメソ構造体
- 1 2 基板
- 2 1 反応容器
- 2 2 蓋
- 2 3 基板ホルダー
- 2 4 シール(ORリング)
- 2 5 基板
- 3 1 反応溶液
- 3 2 基板
- 4 1 水槽
- 4 2 純水
- 4 3 固定バリア
- 4 4 可動バリア
- 4 5 基板
- 4 6 水面上の単分子層
- 5 1 基板
- 5 2 シリカメソ構造体
- 5 3 界面活性剤の疎水性部
- 5 4 界面活性剤の親水性部
- 5 5 電解質の移動するイオン
- 5 6 電解質の対イオン
- 5 7 ポア
- 6 1 基板
- 6 2 y軸方向測定用電極
- 6 3 z軸方向測定用電極
- 6 4 x軸方向測定用電極

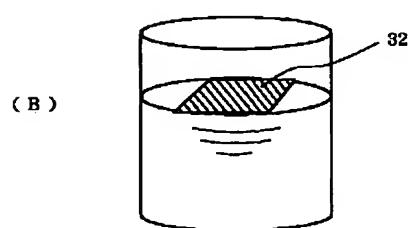
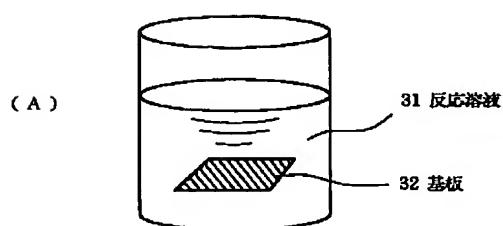
【図1】



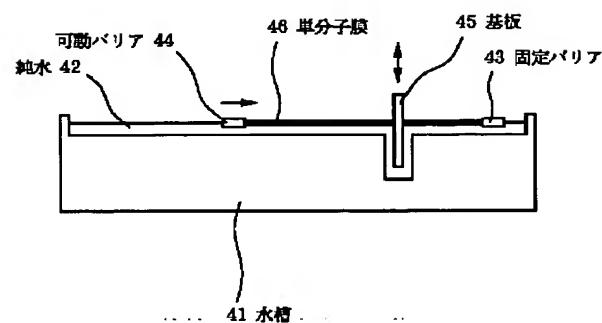
【図2】



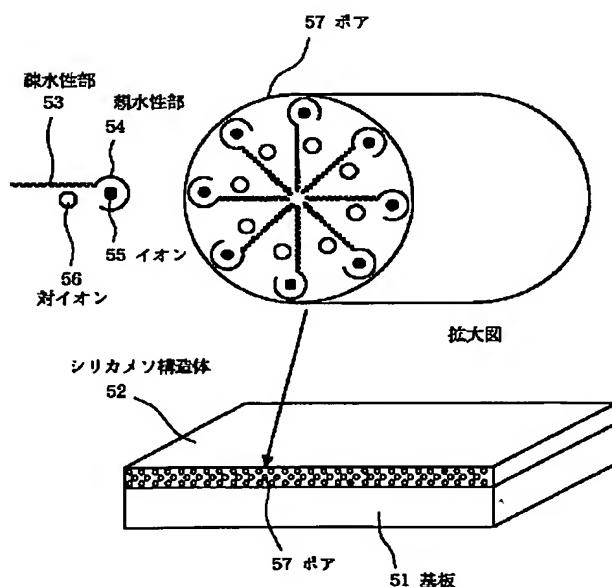
【図3】



【図4】



【図5】



【図6】

